ÜBER DIE ZERSETZUNG ORGANISCHER PEROXYDE UND PERSÄUREN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ALFRED LABHARDT

AUS BASEL

BASEL

FRIEDRICH REINHARDT A.-G., UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1925

ÜBER DIE ZERSETZUNG ORGANISCHER PEROXYDE UND PERSÄUREN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTAT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

ALFRED LABHARDT

AUS BASEL

BASEL

FRIEDRICH REINHARDT A.-G., UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1925

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 12. März 1925.

Prof. Dr. *A. Hagenbach*
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0135

A. Die Darstellung und Zersetzung der Peroxyde des Aethylalkohols.

Erich Müller und seine Mitarbeiter haben bei Untersuchungen über die elektrochemische Oxydation des Aethylalkoholes in alkalischer Lösung an der Anode Methan und Wasserstoff gefunden [1]). Als Erklärung für diesen äusserst auffallenden Vorgang wurde von *Erich Müller* schliesslich die Bildung eines instabilen, sog. Oxyalkohols von der allgemeinen Formel $R-C\begin{matrix}H\\-H\\O\end{matrix}$ mit fünfwertigem Kohlenstoff als Zwischenprodukt angegeben. *Fichter* und *Krummenacher* [2]) machten darauf aufmerksam, dass vielleicht auch bei der Oxydation der Alkohole *Peroxyde* als labile Zwischenprodukte entstehen, und dass sich diese unter Abspaltung von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen zersetzen könnten. *Erich Müller* hat diesen Erklärungsversuch sofort bekämpft, da bei der Zersetzung fertiger Peroxyde in der Bombe noch andere Produkte entstehen als bei der elektrochemischen Oxydation. Er hat aber selbst keine Versuche über die Zersetzung von Alkylperoxyden angestellt. Es galt darum zu untersuchen, ob durch chemische Darstellung der Peroxyde des Aethylalkohols und durch ihre explosive Zersetzung ähnliche Resultate gefunden würden, wie sie *Erich Müller* bei seinen elektrochemischen Oxydationen erhalten hat. Jene anodische Oxydation ist nicht ein einfacher Vorgang, denn sowohl die Ausbeute, als die Zusammensetzung der Gasgemische ändert sich im Verlauf der Elektrolyse.

---

[1]) Zt. f. El. **20**, 357 [1914]; **27**, 54 [1921]; **27**, 563 [1921]; A. **420**, 241 [1920].

[2]) Helv. **1**, 146 [1918].

Ich gebe hier die Resultate wieder, die *Erich Müller* am Aethylalkohol gefunden hat [1]).

Anode: Glattes Pt-Blech; Anolyt 75 cm^3 4-n. NaOH+ 72 cm^3 C_2H_5OH. Katholyt 4-n. NaOH; t=17° C. i=0,1 Amp.; D_a=0,006 Amp./qcm.

Anodengas von Stunde	0	24
„ bis Stunde	24	48
„ entwickelt cm^3	52,0	55,2
„ enthielt O_2	55,8 %	0,0 %
„ „ H_2	16,4 %	36,8 %
„ „ CH_4	20,0 %	45,2 %
„ „ C_2H_6	7,8 %	18,0 %
Stromausbeute für H_2	1,0 %	1,8 %
„ „ H_2, CH_4, C_2H_6	2,5 %	5,1 %

Anodengas von Stunde	0	20	44	70
„ bis Stunde	20	44	70	92
„ entwickelt cm^3	43	74	115	118
„ enthielt O_2	2,9 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
„ „ H_2	42,8 %	36,6 %	22,5 %	20,9 %
„ „ CH_4	50,8 %	56,5 %	71,6 %	71,0 %
„ „ C_2H_6	1,5 %	6,9 %	7,0 %	9,1 %
Stromausbeute für H_2	2,1 %	2,5 %	2,2 %	2,4 %
„ „ H_2, CH_4, C_2H_6	4,6 %	6,8 %	9,8 %	12,0 %

Beim Methylalkohol liegen die Verhältnisse bedeutend einfacher, es entsteht nur Wasserstoff, keine Kohlenwasserstoffe. Allein, wenn man die gasförmige Natur des Dimethylperoxyds und die ausserordentlich explosiven Eigenschaften des Methylhydroperoxydes von *A. von Baeyer*[2]) berücksichtigt, so erscheint das Studium der Explosionen mit diesen Peroxyden als schwierig und gefährlich. Wir haben uns darum auf Diaethylperoxyd $(C_2H_5)_2O_2$ und Aethylhydroperoxyd C_2H_5OOH beschränkt.

---

[1]) Zt. f. El. **28**, 101 [1922].
[2]) B. **34**, 738 [1901].

I. Diaethylperoxyd.

1. Darstellung.

Zur Darstellung des Diaethylperoxydes wurde die Vorschrift von *Baeyer* und *Villiger*[1]) benützt:

200 gr Diaethylsulfat wurden mit 250 gr Wasserstoffsuperoxyd von 12 Prozent Gehalt auf der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt und im Laufe von 8—10 Stunden portionenweise 300 gr 50-proz. Kaliumhydroxyd zugegeben unter Berücksichtigung der Temperatur. Sie darf, wenn die Ausbeute gut sein soll, 20° C nicht übersteigen. Um dies zu erreichen, wurde die Flasche, in der die Reaktion vorgenommen wurde, in einer mit Eis gefüllten Porzellanschale während des Schüttelns gut gekühlt, sodass die Temperatur 10° nicht überstieg. Die Operation ist beendigt, wenn kein Wasserstoffsuperoxyd mehr nachgewiesen werden kann. Die ölige Schicht, die sich oben auf der wässerigen Flüssigkeit abscheidet, wurde angesäuert und der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Fraktion 55—75° wird mit Natronlauge vom gebildeten Alkohol und Aethylhydroperoxyd befreit, die sich als Nebenprodukte resp. Verunreinigungen vorfinden, und dann mit Pottasche getrocknet. Bei nochmaligem Fraktionieren geht bei 63 - 64° ein Präparat von 97—99 Prozent Gehalt über.

Anfänglich wurde nicht nur die ölige Schicht, sondern die ganze wässerige Flüssigkeit verarbeitet. Dies hat aber keinen grossen Wert, da sich nur wenig Peroxyd in ihr befindet und andererseits bei der langen Zeit, die das Destillieren einer so grossen Flüssigkeitsmenge beansprucht, ein grosser Teil des Peroxydes sich zersetzte.

Auch beim Stehen verdirbt immer ein Teil des Peroxydes, sodass es nötig war, vor jedem Versuch das Präparat frisch zu destillieren.

2. Analyse des Diaethylperoxydes.

Da Diaethylperoxyd sich gegen Kaliumjodid und Kaliumpermanganat indifferent verhält, können oxydimetrisch und

[1]) B. **33**, 3388 [1900].

jodometrisch keine Analysen durchgeführt werden, und es musste die gasvolumetrische Bestimmung des aktiven Sauerstoffs mit Hilfe von Zinkstaub durchgeführt werden. Der sich aus Zinkstaub und Salzsäure bildende Wasserstoff reduziert das Peroxyd nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_2H_5O \\ | \\ C_2H_5O \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} C_2H_5OH \\ \\ C_2H_5OH \end{matrix}$$

sodass aus dem geringeren Wert des nach Zugabe von Diaethylperoxyd entwickelten Wasserstoffvolumens im Vergleich mit dem sonst aus der gleichen Zinkstaubmenge erhaltenen Volumen der Peroxydsauerstoff berechnet werden kann. Die Analysen wurden in dem von *Hempel*[1]) konstruierten Gasvolumeter mit mechanischer Temperatur- und Barometerkorrektur durchgeführt.

Der Zinkstaub, der zu den Analysen diente, wurde zuerst im gleichen Apparat analysiert. Die Analyse ergab: 0,2031 gr Zink entwickeln 28,4 cm³ H_2 (0°, 760 mm). Der Zinkstaub war also 40,5-prozentig.

Die Numerierung der Analysen entspricht jeweils derjenigen der später folgenden Gasanalysen.

I. Analyse.

0,2082 gr Zink entsprechen	29,10 cm³ H_2
entwickelt wurden	15,86 „ „
verbraucht wurden	13,24 cm³ H_2

0,0536 gr Peroxyd verbrauchen theoretisch 13,34 cm³ H_2

Gehalt an Peroxyd = *98,89%*

II. Analyse.

0,3271 gr Zn entsprechen	47,14 cm³ H_2
entwickelt wurden	19,35 „ „
verbraucht wurden	27,61 cm³ H_2

0,1123 gr Peroxyd verbrauchen theoretisch 27,96 cm³ H_2

Gehalt an Peroxyd = *98,80%*

III. Analyse.

0,2638 gr Zn entsprechen	36,88 cm³ H_2
entwickelt wurden	17,50 „ „
verbraucht wurden	19,38 cm³ H_2

[1]) *Hempel*, gasanalytische Methoden, IV. Auflage Seite 53.

0,0872 gr Peroxyd verbrauchen theoretisch 21,71 cm³ H_2
Gehalt an Peroxyd = *89,26%*

IV. Analyse.

0,2722 gr Zn entsprechen	38,07 cm³ H_2
entwickelt wurden	15,25 „ „
verbraucht wurden	22,82 cm³ H_2

0,0936 gr Peroxyd verbrauchen theoretisch 23,30 cm³ H_2
Gehalt an Peroxyd = *97,94%*

3. Die Zersetzung des Diaethylperoxydes.

Die ersten Versuche, um Diaethylperoxyd zu zersetzen, wurden in einer Stahlbombe vorgenommen, scheiterten aber an der Unmöglichkeit, das Peroxyd rasch genug auf die Zersetzungstemperatur zu erwärmen. Die Bombe wurde in ein auf 250° vorgewärmtes Oelbad getaucht, aber der 10 mm dicke Stahlmantel verhinderte eine sofortige Erwärmung des Inhaltes. Das Peroxyd destillierte daher voraussichtlich in den kühleren oberen Teil der Bombe, der nicht in das Oelbad getaucht war, und bei der langsamen Erwärmung, die dort stattfand, zersetzte es sich anderweitig, ohne Explosion.

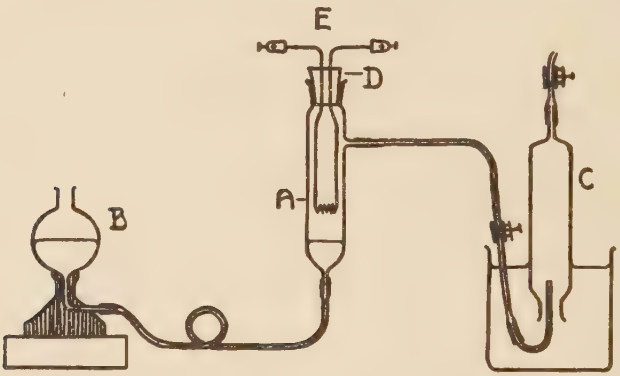
Daher wurden Glasgefässe gewählt, die ein rasches Erwärmen gestatteten. Allein das Glas war dem Drucke der Explosion gegenüber bei raschem Erhitzen nicht genügend widerstandsfähig, sodass auch auf diesem Wege keine Resultate erzielt werden konnten.

Eine Angabe von *Baeyer* und *Villiger*[1]), nach welcher das Diaethylperoxyd beim Nähern eines glühenden Kupferdrahtes aus einem Becherglase, in welchem es sich befand, infolge lautloser Explosion verschwand, brachte mich nach den erfolglosen Versuchen in der Bombe und im Glasgefäss schliesslich auf folgende Anordnung:

Ein Glasgefäss von cylindrischer Form mit angesetztem Seitenrohr *(A)* läuft unten in ein 2—3 cm langes Rohr aus, das mittels eines Druckschlauches mit einer Quecksilberniveaukugel *(B)*, wie sie in der Gasanalyse Verwendung

[1]) B. **33**, 3392 [1900]

findet, in Verbindung steht. Das Quecksilber wirkt einerseits als elastisches Kissen im Momente der plötzlichen, ziemlich heftigen Explosion, andererseits aber kann man mit seiner Hilfe am Schlusse des Versuches durch Heben der Niveaukugel das ganze Volumen des Gases in das Gasauffangrohr *(C)* drücken. Der Gummischlauch, der zur Verbindung von Explosionsgefäss und Gasauffangrohr dient, ist mit einem Quetschhahn versehen, der ermöglicht, nach Abschluss der ersten Explosion die beiden Gefässe voneinander zu trennen, so dass nach Neubeschickung des Explosionsrohres die bei der zweiten Explosion sich an-



sammelnden Gase in das gleiche Gasauffangrohr gedrückt werden können, damit die unvermeidlich beigemengte Luft keine zu grossen Fehler in der Gasanalyse verursacht.

Verschlossen ist das Explosionsrohr oben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen *(D)*, durch den zwei starke Eisendrähte *(E)* gehen, die an ihrem untern Ende mit einem feinen Konstantandraht verbunden sind und die mit einer elektrischen Stromquelle in Verbindung stehen. Die Eisendrähte müssen im Gummistopfen ohne zu viel Reibung und ohne dass bei der Explosion zu viel Gas austreten kann verschiebbar sein, damit die Entfernung zwischen Konstantandraht und Peroxyd nach Belieben verändert werden kann. Der Gummistopfen muss natürlich mit einer Drahtligatur gut befestigt werden, da er sonst bei der Explosion herausgedrückt wird.

Die Explosion wird herbeigeführt, indem der dünne Heizdraht während kurzer Zeit (3—5 Sekunden) durch einen elektrischen Strom zum Glühen erhitzt wird. Dies genügt, um das Peroxyd, das in einem Glasschälchen (hergestellt aus einem unten abgeplatteten und abgesprengten Reagenzglas) auf dem Quecksilber schwimmt, zur Explosion zu bringen.

Um die allzu plötzliche, stets mit dem Risiko des Undichtwerdens oder Zerspringens der Apparatur verknüpfte Explosion zu umgehen und eine langsame Zersetzung herbeizuführen, nahm ich verschiedene Veränderungen vor. Zuerst versuchte ich die Verlangsamung zu erreichen durch eine grössere Entfernung des Heizdrahtes vom Peroxyd. Die Temperatur genügte jedoch in diesem Falle nicht, und es erfolgte weder eine plötzliche Explosion, noch eine langsame Zersetzung.

Dann versuchte ich, die Explosionen in einer Kohlendioxydatmosphäre vorzunehmen, indem ich hoffte, dadurch auch die Ungenauigkeiten, die in den ersten Gasanalysen durch die Gegenwart von Luft bedingt waren, ausschalten zu können. Zu diesem Zwecke wurde die Apparatur folgendermassen umgebaut.

Der Gummistopfen des Explosionsrohres erhielt noch zwei weitere Bohrungen, die dazu dienten, einen Tropftrichter und ein Gaseinleitungsrohr einzuführen. Als Gasauffangrohr diente in diesem Falle ein Azotometer mit Kalilauge, in welchem das Kohlendioxyd sofort absorbiert wurde. Durch die Apparatur wurde nun so lange ein im Kipp'schen Apparat erzeugter Kohlendioxydstrom geleitet, bis im Azotometer alles Gas verschluckt wurde. Dann wurde das Peroxyd durch den Tropftrichter eingefüllt und mit dem Heizdraht die Zersetzung eingeleitet. Allein das Peroxyd war in der Kohlendioxydatmosphäre überhaupt nicht zur Explosion zu bringen, was, wie die Gasanalysen zeigen, verständlich ist, da bei der Explosion Luftsauerstoff verbraucht wird.

Für eine weitere Versuchsreihe wurde von der oben beschriebenen Versuchsanordnung ganz abgesehen und untersucht, ob das Peroxyd in einem Lösungsmittel zur

Explosion zu bringen sei. Es wurde Toluol und Xylol angewendet. Das Resultat war aber negativ, da das Peroxyd einfach abdestillierte, sowohl beim langsamen Erhitzen als beim Zugeben zu siedendem Xylol. Deshalb kehrte ich schliesslich wieder zur ursprünglichen Methode, zum Explosionsrohre bei Gegenwart von Luft zurück.

Vom Sperrwasser des Gasauffangrohres wandte ich ein möglichst kleines Volumen an, da in ihm der Formaldehyd, dessen Gegenwart zuerst durch den Geruch und dann qualitativ mit fuchsinschwefliger Säure nachgewiesen war, bestimmt werden sollte. Für die zweimal drei Tropfen Peroxyd, die zu jeder Gasanalyse explodiert wurden, genügte ein Gasauffangrohr von 100 cm^3 Inhalt.

Bei den Gasanalysen trat die Schwierigkeit auf, Wasserstoff und Methan nebeneinander zu bestimmen. Durch die Anwendung einer Gaspipette, die nach *Paal* und *Hartmann* [1]) mit Natriumpikrat und Kalle'schem Palladiumsol gefüllt war, konnte auch diese Aufgabe befriedigend gelöst werden. Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass nur ein kleiner Prozentsatz aller Explosionsversuche wirklich fehlerlos zu Ende geführt werden konnte, da durch Undichtigkeiten und Zerspringen der Explosionsapparate leicht Fehler und Ungenauigkeiten in die Analyse kamen. Die hier aufgeführten Gasanalysen sind also nur ein kleiner Teil der wirklich ausgeführten Analysen.

Die beiden ersten Analysen stammen von Versuchen, wo das Gas über Quecksilber aufgefangen wurde, um keine Verluste an Kohlendioxyd zu erleiden.

I. Analyse.

Volumen des Gasgemisches	66,0 cm^3
Nach der Behandlung in der Kaliumhydroxydpipette	63,8 „
Kohlendioxyd	2,2 cm^3

II. Analyse.

Volumen des Gasgemisches	63,8 cm^3
Nach der Behandlung in der Kaliumhydroxydpipette	61,3 „
Kohlendioxyd	2,0 cm^3

[1]) B. **43**, 243 [1910].

III. Analyse. Sperrflüssigkeit, Wasser

Gasvolumen		45,6 cm³		
nach Absorption mit KOH		44,6 „	CO_2 =	1,0 cm³
„ „ „	Pyrogallol	41,5 „	O_2 =	3,1 „
„ „ „	$Cu_2 Cl_2$	36,2 „	CO =	5,3 „
„ „ „	Pd	34,0 „	H_2 =	2,2 „

Explosionsanalyse mit einem Teil des Gasrestes

Angewandtes Gas 20,2 cm³ vor der Expl. 37,4 cm³

Gas + O_2 37,4 „ nach „ „ 26,3 „

O_2 17,2 cm³ Kontraktion 11,1 cm³

Gasrest nach der Explosion 26,3 cm³

Nach Absorption mit KOH 20,7 „

= 5,6 cm³ CO_2

„ „ mit Pyrogallol 14,6 „

= 6,1 „ O_2

Sauerstoffverbrauch ber. für Methan 11,0 cm³

„ gef. „ „ 11,1 „

Gleichung über die Verbrennung von Methan

$$CH_4 + 2\ O_2 = CO_2 + 2\ H_2O$$

Methan berechnet aus Kontraktion 5,55 cm³

„ gefunden aus CO_2 5,6 „

5,5 cm³ umgerechnet auf den Gesamtgasrest von 34,0 cm³ ergeben 9,3 cm³

Es sind bestimmt worden in 45,6 cm³ Explosionsgas, zusammen 20,9 „

Der Rest, der aus Stickstoff besteht = 24,7 „

Diesen 24,7 cm² N_2 entsprächen 6,1 cm³ O_2. Gefunden wurden nur 3,1 cm³.

Es wurden also 3,0 cm³ O_2 bei der Explosion verbraucht.

IV. Analyse.

Gasvolumen		57,6 cm³		
Nach Absorption mit KOH		55,4 „	CO_2 =	2,2 cm³
„ „	mit Pyrogallol	52,0 „	O_2 =	3,4 „
„ „	mit $Cu_2 Cl_2$	45,6 „	CO =	6,4 „
„ „	mit Pd	42,6 „	H_2 =	3,0 „

zu übertragen 15,0 cm³

Uebertrag 15,0 cm³

Explosionsanalyse mit e. Teil des Gasrestes

Angew. Gas 20,8 cm³ vor der Expl. 39,4 cm³

Gas + O_2 39,4 „ nach der Explosion 28,4 cm³

O_2 18,6 cm³ Kontraktion 11,0 cm³

Gasrest nach der Explosion 28,4 cm³

Nach Absorption mit KOH 22,9 „ = 5,5 cm³ CO_2

„ „ mit Pyrogallol 15,7 „ = 7,2 „ O_2

Sauerstoffverbrauch ber. für Methan 11,0 cm³

„ gef. „ „ 11,4 „

Methan ber. aus Kontraktion 5,5 cm³

„ gef. „ CO_2 5,5 „

5,5 cm³ Methan auf den Gesamtgasrest von 42,6 cm³ umgerechnet 11,3 cm³

Es sind also bestimmt worden in 57,6 cm³ Explosionsgas zusammen 26,3 „

Der Rest, der aus Stickstoff besteht = 31,3 „

Diesen 31,3 cm³ N_2 entsprächen 7,8 cm³ O_2. Gefunden wurden nur 3,4 cm³, also wurden 4,4 cm³ O_2 bei der Explosion verbraucht.

Bestimmung des Formaldehydes zu Analyse III und IV.

Die Bestimmung des Formaldehydes wurde nach der Methode von *G. Romijn*[1]) durchgeführt, die auf der Gleichung

$$CH_2O + H_2O + J_2 = 2\,HJ + HCOOH$$

beruht. Sie wurde mit dem gesamten Sperrwasser, das gleich nach dem Abfüllen der Gase in die Gasbürette in einen Erlenmeyerkolben gebracht und titriert wurde, durchgeführt.

Zu Analyse III.

Die Zahlen der 0,1 n-Jodlösung sind mit dem Titre korrigiert.

Es wurden 3,5 cm³ 0,1 n-Jodlösung zugegeben.

Zurücktitriert 0,5 „ „ „

Verbraucht 3,0 cm³ 0,1 n-Jodlösung.

[1]) Treadwell, Anal. Chemie 7. Aufl. Band II 594. Zeitschr. f. anal. Ch. **36**, 19 [1897].

3,0 cm³ 0,1 n-J_2 = 0,0045024 gr CHOH.
0,0045024 gr CHOH entsprechen 3,36 cm³ CHOH gasförmig.

Zu Analyse IV.

Es wurden 5,2 cm³ 0,1 n-Jodlösung zugegeben.
Zurücktitriert 0,8 „ „ „
Verbraucht 4,4 cm⁴ 0,1 n-Jodlösung.
4,4 cm³ 0,1 n-J_2 = 0,0066 gr CHOH.
0,0066 gr CHOH entsprechen 4,93 cm³ CHOH gasförmig.

Zusammenstellung der Resultate.

	Gas-Vol.	CO_2	O_2	CO	H_2	CH_4	CH_2O	N_2
I.	66,0	2,2						
II.	63,3	2,0						
III.	45,6	1,0	3,1	5,3	2,2	9,3	3,36	24,7
IV.	57,6	2,2	3,4	6,4	3,0	11,3	4,93	31,3

Diese Resultate umgerechnet in Prozente des entwickelten Gasvolumens, unter Zuziehung des Formaldehydvolumens bei III und IV ergeben

	Gas-Vol.	CO_2	O_2	CO	H_2	CH_4	CH_2O	N_2
I.		3,3						
II.		3,16						
III.	48,96	2,04	6,33	18,82	4,49	18,99	6,86	50,45
IV.	62,53	5,44	5,44	10,24	4,79	18,07	7,88	50,05

Drückt man den bei III und IV während der Explosion verschwundenen Sauerstoff ebenfalls in Prozenten des Gesamtvolumens aus, so erhält man bei III 6,13%, bei IV 7,03%.

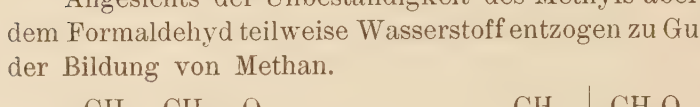
Die für die Explosionsgleichungen wichtigen Volumina sind demnach

	O_2 gef.	CO_2	CO	H_2	CH_4	CH_2O
III. verb.	6,13	2,04	10,82	4,49	18,99	6,86
IV.	7,03	3,52	10,24	4,79	18,07	7,88
Mittel	6,58	2,78	10,53	4,64	18,55	7,37
	2 Vol.	1 Vol.	3 Vol.	$1^1/_2$ Vol.	6 Vol.	$2^1/_2$ Vol.

Versucht man, daraus eine Explosionsgleichung abzuleiten, so kommt man ungefähr zu folgender Hypothese:

Jedes Molekül Diaethylperoxyd zerfällt in Methyl und Formaldehyd

Angesichts der Unbeständigkeit des Methyls aber wird dem Formaldehyd teilweise Wasserstoff entzogen zu Gunsten der Bildung von Methan.



Ein Teil des Formaldehydes aber zerfällt bei der hohen Temperatur in CO und H_2 [1]), ein Teil des Kohlenoxydes wird durch den verbrauchten Luftsauerstoff zu Kohlendioxyd oxydiert. So kann man eine Gesamtgleichung mit 3 Molekülen Diaethylperoxyd aufstellen,

$$3\,(CH_3\,CH_2)_2\,O_2 + {}^1/_2 O_2 = 6\,CH_4 + 3\,CO + CO_2 + H_2 + 2\,CH_2O$$
$$\quad {}^1/_2 \text{ Vol.} \quad 6 \text{ Vol.} \quad 3 \text{ Vol.} \quad 1 \quad 1 \quad 2 \text{ Vol.}$$

die das Volumenverhältnis der entstandenen Gase ziemlich richtig wiedergibt, aber den Sauerstoffverbrauch allerdings viel zu niedrig ansetzt. Unsere Kohlendioxydmessungen sind aber eventuell zu niedrig, weil die Gase über Wasser aufgefangen wurden.

Wenn man annimmt, dass bei der Explosion ein Teil des Wasserstoffs mit Sauerstoff unter Wasserbildung reagiert hat, so wäre das Wasserstoffvolumen entsprechend 2 Vol.O_2 um 4 Volumteile zu vergrössern auf 5—6 Volumina; damit aber das Gas gleiche Raumteile Wasserstoff und Methan enthalten könnte, müsste viel mehr Wasserstoff in der Verbindung Diaethylperoxyd stecken, oder es müsste mehr Kohlendioxyd nachzuweisen sein, oder endlich müssten ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen, die wir nicht gefunden haben.

Unser Gasgemisch entspricht dem End-Zustand bei den *Erich Müller'schen* Elektrolysen, der nach 44 Stunden erreicht wird; bei ihm kommen dann z. B. 71,0 + 9,1 =

[1]) Bone Smith, Soc. **87**, 910 [1905]; C. **1905** II. 114, 455.

80,1 Vol.% $CH_4 + C_2H_6$ auf 20,9 Vol.% H_2, oder das Verhältnis ist 4:1, fast wie bei uns. CO_2 hat er nicht bekommen können, weil das Gas aus alkalischer Lösung entwickelt wurde. Wir haben dagegen kein Aethan gefunden.

II. Aethylhydroperoxyd.

1. Darstellung.

Das Aethylhydroperoxyd wurde, wie Aethylperoxyd, nach den Angaben von *Baeyer* und *Villiger* dargestellt.[1]

100 gr Diaethylsulfat und 240 gr Wasserstoffsuperoxyd von 10% Gehalt wurden auf der Schüttelmaschine zusammengegeben und im Zeitraum von ½ bis 1 Stunde portionenweise 345 gr 50-proz. Kaliumhydroxyd eingetragen. Während dieser Zeit war es auch hier nötig, auf gute Kühlung zu achten, da bei einer Erwärmung über 20° das sich bildende Peroxyd leicht durch Zersetzung verloren geht. Nach einer Stunde war die Hauptreaktion beendet und es konnte während 12 weitern Stunden ohne äussere Kühlung bis zur Beendigung der Bildung des Aethylhydroperoxyds weiter geschüttelt werden, da eine Erhöhung der Temperatur über die Zimmerwärme während dieser Zeit nicht mehr stattfand.

Die Ausgangsmaterialien waren bei beiden Peroxyden das im Handel erhältliche Diaethylsulfat und eine 50-proz. Lösung von technischer Kalilauge, die durch Glaswolle filtriert war. Um 10% Wasserstoffsuperoxyd herzustellen, wurde *Merk*'sches Perhydrol von 30% verdünnt.

Die Destillation des Rohproduktes wurde in einem grossen Kolben unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade vorgenommen. Dies gestattete ein flottes Arbeiten, das nötig ist, wenn die Ausbeute möglichst gut werden soll, da das Peroxyd sich sehr leicht wieder zersetzt. Zur Reinigung wurde das aus der voluminösen Reaktionsflüssigkeit herausdestillierte Aethylhydroperoxyd 2—3 mal fraktioniert und die Fraktion 46—49° bei 100 mm Druck aufgefangen. Sie enthielt ein ca. 85 proz. Peroxyd. Einen höheren Gehalt

[1]) B. **33**, 3388 [1900].

an Aethylhydroperoxyd konnte ich nicht erzielen, da sich bei jeder neuen Destillation ein Teil des Präparates unter Bildung von Essigsäure und Alkohol zersetzte.

2. Analyse des Aethylhydroperoxyds.

Die Analysen wurden ebenfalls nach der Zinkstaub-Methode durchgeführt, da das Aethylhydroperoxyd zu wenig prompt auf Kaliumjodid oder Kaliumpermanganat reagiert. Eine Probe des verwendeten Zinkstaubes ergab: 0,3512 gr. Zn liefert 49,1 cm^3 H_2, der Zinkstaub war also 40,7 prozentig.

Die Nummerierung der Analysen entspricht wieder derjenigen der späterfolgenden Gasanalysen.

I. Analyse.

0,2685 gr Zn entsprechen 37,5 cm^3 H_2
entwickelt wurden 18,0 „ „
verbraucht 19,5 cm^3 H_2
0,0637 gr Peroxyd brauchen theoretisch 23,01 cm^3 H_2
Gehalt an Peroxyd 84,7 %

II. Analyse.

0,2863 gr Zn entsprechen 40,0 cm^3 H_2
entwickelt wurden 23,2 „ „
verbraucht 16,8 cm^3 H_2
0,0547 gr Peroxyd brauchen theoretisch 19,77 cm^3 H_2
Gehalt an Peroxyd 84,98 %

III. Analyse.

0,3168 gr Zn entsprechen 44,3 cm^3 H_2
entwickelt wurden 28,5 „ „
verbraucht 15,8 cm^3 H_2
0,0511 gr Peroxyd brauchen theoretisch 19,45 cm^3 H_2
Gehalt an Peroxyd 85,64 %

Die Analysen wurden wie beim Diaethylperoxyd im *Hempel*'schen Gasvolumeter durchgeführt, wobei die Reduktion der Gasvolumen auf 0° und 760 mm mechanisch erreicht wird.

3. Die Zersetzung des Aethylhydroperoxyds.

Der Zersetzungsapparat, der beim Diaethylperoxyd Verwendung gefunden hatte, konnte hier nicht angewendet werden, da das Aethylhydroperoxyd beim Nähern des glühenden Drahtes nicht explodiert. Versuche im Glasgefäss zeigten, dass es einerseits nicht möglich ist, durch langsames Erwärmen eine Explosion herbeizuführen, da das Peroxyd einfach abdestillierte. Andererseits war in den meisten Fällen das Glas nicht widerstandsfähig genug, eine plötzliche Erhitzung und den bei den Explosionen entstehenden Druck auszuhalten. Deshalb wurden die Explosionsversuche in der Stahlbombe durchgeführt. Dabei konnten grössere Mengen Aethylhydroperoxyd auf einmal angewandt werden, sodass bei den Explosionen sich 400 bis 500 cm^3 Gas ansammelten. Ein Verschluss durch einen Gummistopfen, der zuerst angewendet wurde, erwies sich als unbrauchbar, da er in dem Gewinde des stählernen Aufsatzes nicht dicht genug hielt. Aus diesem Grunde wurde die Bombe mit einem Stahlstopfen verschlossen.

Die Bombe wurde mit dem Peroxyd beschickt, der Kopf mit Le-Rossignol-Ventil aufgeschraubt und dann die Bombe in ein auf 250—280° vorgewärmtes Oelbad getaucht. Durch die grossen Mengen Gas die aufgefangen wurden, konnten die Fehler, die durch den ursprünglichen Luftinhalt der Bombe in die Gasanalyse kamen, auf ein Mindestmass herabgedrückt werden.

Der Formaldehyd, der mit fuchsinschwefliger Säure zuerst qualitativ nachgewiesen worden war, wurde nachher im Sperrwasser des Gasauffangrohres, in welchem das Gas in Portionen von 100 cm^3 aufgefangen wurde, quantitativ bestimmt; die Gase selbst wurden in der üblichen Weise analysiert.

I. Gasanalyse. Gasvolumen 88,4 cm^3

Nach Absorption mit KOH	81,2 „	CO_2 =	7,2 cm^3
„ „ „ Pyrogallol	80,8 „	O_2 =	0,4 „
„ „ „ Cu_2Cl_2	49,9 „	CO =	30,9 „
„ „ „ Pd	29,2 „	H_2 =	20,7 „
		zu übertragen	59,2 cm^3

Übertrag 59,2 cm³

Explosionsanalyse mit einem Teil des Gasrestes
Angew. Gas 19,2 cm³ vor der Expl. 40,4 cm³
Gas + O_2 40,4 „ nach „ „ 30,5 „
O_2 21,2 cm³ Kontraktion 9,9 cm³
Gasrest nach der Explosion 30,5 cm³
Nach Absorp. m. KOH 26,4 cm³ = 5,1 cm³ CO_2
„ „ Pyrogallol 15,4 „ = 11,0 „ „
Sauerstoff-Verbrauch ber. für Methan 9,9 cm³
„ gef. „ „ 10,2 „
Methan, ber. aus Kontraktion 4,85 „
„ gef. aus CO_2 5,1 „
5,1 cm³ umgerechnet auf den Gesamtgasrest
von 29,2 cm³ = 7,7 cm³
Es sind also bestimmt worden in 88,4 cm³
Explosionsgas zusammen 66,9 cm³
Der Rest, der aus Stickstoff besteht, beträgt 21,5 cm³
21,5 cm³ Stickstoff entsprächen 5,38 cm³ O_2, gefunden wurden nur 0,4 cm³, also wurden 5,0 cm³ bei der Explosion verbraucht.

II. Analyse. Gasvolumen 76,8 cm³
Nach Absorption mit KOH 75,6 „ CO_2 = 1,2 cm³
„ „ „ Pyrogallol 74,0 „ O_2 = 1,6 „
„ „ „ Cu_2Cl_2 47,0 „ CO = 26,2 „
„ „ „ Pd 35,0 „ H_2 = 12,8 „
Explosionsanalyse mit einem Teil des Gasrestes
Angew. Gas 18,8 cm³ vor der Expl. 40,0 cm³
Gas + O_2 40,0 „ nach „ „ 25,8 „
O_2 21,2 „ Kontraktion 14,2 cm³
Gasrest nach der Explosion 25,8 cm³
Nach Absorp. m. KOH 18,5 cm³ = 7,3 cm³ CO_2
„ „ Pyrogallol 11,3 „ = 7,2 „ O_2
Sauerstoffverbr. ber. auf Methan 14,2 „
„ gef. „ „ 14,4 „
Methan ber. aus Kontraktion 7,1 „
„ gef. „ CO_2 7,3 „

zu übertragen 41,8 cm³

Uebertrag 41,8 cm³
7,3 cm³ Methan umgerechnet auf d. Gesamtgasrest von 35,0 cm³ = 13,6 cm³
Es sind also bestimmt worden in 76,8 cm³ Explosionsgas zusammen = 55,4 „
Der Rest, der aus Stickstoff besteht, beträgt = 21,4 „
21,4 cm³ Stickstoff entsprächen 5,35 cm³ O_2, gefunden wurden nur 1,6 cm³, also wurden 3,8 cm³ bei der Explosion verbraucht.

III. Analyse.

Gasvolumen	99,8 cm³		
Nach Absorption mit KOH	93,6 „	CO_2 =	6,2 cm³
„ „ mit Pyrogallol	93,5 „	O_2 =	0,1 „
„ „ „ Cu_2Cl_2	48,2 „	CO =	45,1 „
„ „ „ Pd	31,1 „	H_2 =	17,1 „

Explosionsanalyse mit einem Teil des Gasrestes
Angewandtes Gas 14,2 cm³ vor der Explosion 34,6 cm³
Gas + O_2 34,6 „ nach „ „ 29,6 „
O_2 = 20,4 cm³ Kontraktion 5,0 cm³
Gasrest nach der Explosion 29,6 cm³
Nach Absorption mit KOH 27,0 „ = 2,6 cm³ CO_2
„ „ mit Pyrogallol 15,5 „ = 15,5 „ „
Sauerstoffverbrauch ber. für Methan 5,0 „
„ gef. „ „ 4,9 „
Methan ber. aus Kontraktion 2,5 „
„ gef. „ CO_2 2,6 „
2,5 cm³ Methan umgerechnet auf den Gesamtgasrest von 31,1 cm³ ergeben 4,6 „
Es wurden also bestimmt in 99,8 cm³ Explosionsgas 73,1 „
Der Rest, der aus Stickstoff besteht, beträgt 26,7 „
26,7 cm³ Stickstoff entsprächen 6,68 cm³ O_2, gefunden wurden nur 0,1 cm³ O_2, also wurden 6,58 cm³ O_2 bei der Explosion verbraucht.

Zu Analyse III wurde mit einer 2. Portion Gas von derselben Explosion eine Kontrollanalyse gemacht, sie ergab folgendes Resultat:

Gasvolumen 99,8 cm³
CO_2:6,2 cm³, O_2:---, CO:45,7 cm³, H_2:16,6 cm³, CH_4:4,1 cm³
Rest (N_2): 27,2 cm³, Sauerstoffverbrauch bei der Explosion 6,8 cm³.

Formaldehydbestimmungen.

Sie wurden ausgeführt nach *G. Romijn* (Loc. cit.) mit dem gesamten Sperrwasser des Gasauffangrohres. Die Zahlen der 0,1 n-Jodlösung sind mit dem Titre korrigiert.

Zu Analyse II.

Es wurden 3,15 cm³ 0,1 n-Jodlösung zugegeben.
Zurücktitriert 2,65 „ 0.1 „
Verbraucht 0,50 cm³ 0,1 „
0.5 cm³ 0,1 n-Jodlösung = 0,00075 gr CHOH und entspricht 0,56 cm³ CHOH gasförmig.

Zu Analyse III.

Es wurden 5,9 cm³ 0,1 n-Jodlösung zugegeben.
Zurücktitriert 5,2 „ 0,1 „
Verbraucht 0,7 „ 0,1 „
0,7 cm³ 0,1 n-Jodlösung = 0,00105 gr CHOH und entspricht 0,78 cm³ CHOH gasförmig.

Zusammenstellung der Resultate.

	Gasvol.	CO_2	O_2	CO	H_2	CH_4	CH_2O	N_2
I	88,4	7,2	0,4	30,9	20.7	7,7	—	21,5
II	76,8	1,2	1,6	26,2	12,8	13,6	0,56	21,4
IIIa	99,8	6,2	0,1	45,1	17,1	4,6	—	26,7
IIIb	99,8	6,2	—	45,7	16,6	4,1	0,78	27,2

Umgerechnet in Prozente des entwickelten Gasvolumens unter Zuziehung des Formaldehydvolumens

	Gasvol.	CO_2	O_2	CO	H_2	CH_4	CH_2O	N_2
II	77,36	1,55	2,07	33,87	16,54	17,58	0,72	27,66
IIIb	100.58	6,16	—	45,43	16,50	4,08	0,72	27,04

Der verbrauchte Sauerstoff ist in Prozenten des Gasvolumens ausgedrückt, beträgt bei II = 4,91 %, bei IIIb = 6,76 %.

Die Analysen weichen stark von einander ab, die einfachsten Verhältnisse finden sich bei II. Man kann sie unter Weglassung der untergeordneten Mengen CO_2 und CH_2O ausdrücken durch 1 Volumen CH_4, 1 Volumen H_2 und 2 Vol. CO.

Man könnte eventuell folgendes hypothetische Schema aufstellen

$$\begin{array}{lll} CH_3-CH_2-OOH & & CH_4 \quad CO \quad H_2O \\ & +\,{}^1/_2\,O_2 \longrightarrow & \quad + \quad + \quad + H_2O \\ CH_3-CH_2-OOH & & CH_2O \quad CO \quad H_2 \\ (\text{Summe } C_4\,H_{12}\,O_5) & & (\text{Summe } C_4\,H_{12}\,O_5) \end{array}$$

in welchem die Volumenverhältnisse von CH_4, H_2 und CO richtig zum Ausdruck kommen, während allerdings weder der Sauerstoff noch die Formaldehydbildung den beobachteten Volumina entspricht.

Nimmt man an, die Hauptreaktion verlaufe nach

$$\begin{array}{lll} CH_3-CH_2-OOH & & CH_4 + CH_2O \\ & \longrightarrow & \quad + H_2O \\ CH_3-CH_2-OOH & & CH_2O + CH_2O \\ (\text{Summe } C_4\,H_{12}\,O_5) & & (\text{Summe } C_4\,H_{12}\,O_4) \end{array}$$

der Formaldehyd zerfalle infolge der hohen Explosionstemperatur teilweise in CO und H_2, wobei wohl alles CO, aber nur ein Teil des H_2 zur Messung gelangt, weil bei der Explosion H_2 durch O_2 zu Wasser verbrannt wird, so ergibt dies eine einfachere Anschauung. Der Versuch IIIb liefert viel mehr CO, dafür aber relativ weniger H_2 und auffallend wenig CH_4. Man kann kaum eine Gleichung finden, welche diese Volumenverhältnisse zum Ausdruck bringt; denn auch die tatsächlich beobachtete grössere Verminderung des Luftsauerstoffs genügt nicht, um die Sauerstoffmenge zu liefern, welche zur Bildung einer so hohen Kohlenoxydausbeute erforderlich wäre.

4. Schlussbetrachtung über Diaethylperoxyd und Aethylhydroperoxyd.

Da einstweilen keine Möglichkeit besteht, mit diesen explosiven Körpern bessere und regelmässigere Zersetzungserscheinungen herbeizuführen, so musste von weitern Versuchen abgesehen werden.

Wir haben gezeigt, dass sowohl Diaethylperoxyd als Aethylhydroperoxyd bei (explosiver) Zersetzung Methan und Wasserstoff liefern, d. h. dieselben Gase, die bei der elektrolytischen Oxydation des Aethylalkohols an Platin-

anoden in alkalischer Lösung auftreten und dabei so stark auffallen.[1])

Damit ist also bewiesen, dass auch jene elektrochemische Oxydationsreaktion durch die intermediäre Bildung von Superoxyden und deren an der Platinanode sofort eintretende Zersetzung eine angemessene Erklärung finden kann, umsomehr als ja die Ausbeute an Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen bei der elektrochemischen Oydation des Alkohols sehr gering ist und die Erklärung durch Peroxydbildung also schon zulässig ist, wenn diese Peroxyde nur in untergeordneten Mengen bei der Elektrolyse entstehen. Die mit Diäthylperoxyd erhaltenen Resultate entsprechen dem Anodengas in der letzten Periode der Elekrolyse, die mit Aethylhydroperoxyd erhaltenen wasserstoffreicheren Gasgemische dem Anodengas am Anfang der Elektrolyse.

B. Versuche zur Darstellung von Dipropylperoxyd.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass höher molekulare Peroxyde weniger brisant explodieren und darum einfachere Reaktionsprodukte ergeben, habe ich probiert, das Peroxyd eines höheren Alkohols darzustellen. Ich hoffte so event. bessere und gleichmässigere Resultate zu erhalten, als dies bei den heftig explodierenden Diaethyl- und Aethylhydroperoxyd der Fall war.

Es wurde der Propylalkohol gewählt und die Peroxyde $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ und $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OOH$

Dipropylperoxyd Propylhydroperoxyd

sollten analog denjenigen des Aethylalkoholes dargestellt werden. Ausgangsmaterial war der Alkohol selbst, der über das Jodid zum Sulfat und dieses zum Peroxyd verarbeitet werden sollte.

100 gr Propylalkohol wurden mit 185 gr Jod unter langsamer Zugabe von 15 gr gelben Phosphors in das

[1]) *E. Müller* und Mitarbeiter Z. El. Ch. **20**, 367 [1914], **27**, 54 [1921]; **27**, 563 [1921]; A. **420**, 241 [1920].

Propyljodid übergeführt.[1]) Aus diesem wurde nach der Methode von *Nef*[2]) das Dipropylsulfat gewonnen: 30 gr Silbersulfat, 30 gr absoluter Aether und 40 gr Propyljodid wurden in einem Bombenrohr 12 Stunden auf 120° erhitzt. Da schon bei nur wenig höherer Temperatur das Produkt im Bombenrohr leicht verkohlt oder bei der Vacuumdestillation verharzt, wurde das Bombenrohr in einen Wasserbadofen gebracht und dafür die Zeit des Erhitzens bei 97° auf 20 Stunden ausgedehnt. Nach dem Abkühlen war die Reaktionsflüssigkeit schwach braun gefärbt. Es wurde vom entstandenen Silberjodid abfiltriert und das Filtrat im Vacuum destilliert. Um die Verkohlung des empfindlichen Sulfats sicher zu umgehen, wurde der Kolben nur in einem auf 130° vorgewärmten Glyzerinbad erhitzt. Bei 112 bis 114° und 13 mm Druck gingen 6,4 gr Dipropylsulfat über.

Zur Darstellung des Dipropylperoxydes wurden analog der Vorschrift von *Baeyer* und *Villiger* (Loc. cit.) folgende Mengenverhältnisse angewandt.

Dipropylsulfat 1,24 gr; H_2O_2 10% 1,47 gr; KOH 50% 2,1 gr
2,48 „ 2,54 „ 4,2 „

Bei beiden Versuchsreihen wurde folgendermassen vorgegangen: Das Gemisch von Dipropylsulfat und Wasserstoffsuperoxyd wurde unter tropfenweiser Zugabe der Kalilauge 8 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Das Produkt wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieb eine Flüssigkeit zurück; die auf das gewünschte Peroxyd hin untersucht wurde. Ein Tropfen wurde in eine Schmelzpunktskapilare gebracht und in einen Bunsenbrenner gehalten. Eine Explosion erfolgte nicht, also lag kaum das gesuchte Peroxyd vor. Eine Verseifung, die mit dem Rest des Produktes angestellt wurde, zeigte, dass das Präparat unverändertes Propylsulfat war. Die Konzentration des Wasserstoffsuperoxydes wurde darum gesteigert bis zu 30% Gehalt, ohne dass an dem Resultat eine Verbesserung erreicht worden wäre. Die angewandten Mengen

[1]) Vanino, Präparat. Chemie Bd. II 31.
[2]) A. **318**, 41 [1901].

wurden nochmals verdoppelt, was aber ebensowenig einen günstigen Einfluss hatte. Die Reaktion mit Wasserstoffperoxyd konnte auch nicht erzwungen werden, als an Stelle des Dipropylsulfates das Propyljodid verwendet wurde.

Dass die Reaktion kein positives Resultat zeitigte, ist nicht so schwer verständlich, wenn man überlegt, dass die Bildung der Peroxyde bei höheren Alkoholen schwerer geht, als beim Aethyl- oder Methylalkohol. Schon beim Aethylalkohol ist die Ausbeute klein, ich erhielt gewöhnlich nur 5—10 gr Peroxyd aus 100 gr Diaethylsulfat und in der Propylreihe arbeitete ich mit Ansätzen von nur dem hundertsten Teil des Sulfats gegenüber dem Diaethylsulfat. Ich musste also wegen der doppelten Schwierigkeit, sowohl in der Darstellung des empfindlichen Propylsulfats, als in der voraussichtlich sehr geringen Ausbeute an Propylperoxyd darauf verzichten, diesen Körper zur Grundlage von Zersetzungsversuchen zu wählen.

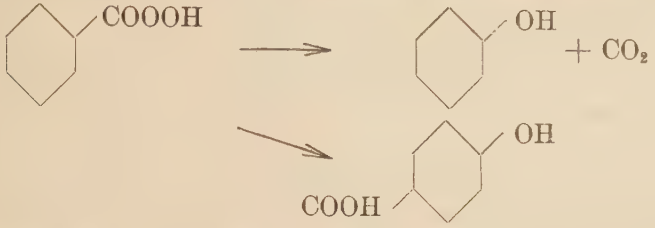
C. Benzopersäure.

Ich wende mich nun zu einer andern Reihe von Versuchen, die nicht mit den elektrochemischen Oxydationen *Erich Müllers*, sondern mit der Erklärung der *Kolbe'schen* Kohlenwasserstoffsynthesen durch *Fichter* und *Krummenacher* zusammenhängen. Die Benzoate geben bekanntlich in wässriger Lösung an Platinanoden nicht, wie man nach der *Kolbe'schen* Reaktion erwarten sollte, Diphenyl.

Fichter und *E. Uhl*[1] haben gezeigt, dass eben die Phenylgruppe der Benzoesäure bei der Elektrolyse angegriffen wird, und *Fichter* und *Fritsch*[2] haben dann die *Kolbe'sche* Synthese ohne Elektrolyse durch Explosion von Benzoylperoxyd durchgeführt. Es galt nun zu untersuchen, in welcher Weise die Benzoesäure sich durch Explosion zersetzt. Zunächst lag die Vermutung nahe, dass die Zersetzung unter Bildung von Phenol vor sich gehe, genau so wie die fetten Persäuren in Alkohole und Kohlendioxyd

[1]) Helv. **3**, 22 [1920].
[2]) Helv. **6**, 355 [1923]

zerfallen (Reaktion von *Hofer* und *Moest)*. Ausserdem war die Möglichkeit vorauszusehen, dass der Sauerstoff aus der Persäuregruppe in den Kern eintrete; eine derartige Reaktion würde die Ergebnisse von *Fichter* und *Uhl,* Bildung von p-Oxybenzoesäure und Chinon resp. von Salicylsäure und Hydrochinonkarbonsäure mit der primären Persäurebildung in Zusammenhang bringen. Die beiden Möglichkeiten werden durch folgendes Schema erläutert.



Endlich war in Betracht zu ziehen, dass sich daneben aus der Persäure und dem Benzoesäure-aethylester, der sich immer als Verunreinigung bei der Benzopersäure findet, Benzoylperoxyd bilden könnte, das dann seinerseits nach *Fichter* und *Fritsch* (Loc. cit.) in Diphenyl und Kohlendioxyd zerfällt.

$$\begin{matrix} C_6H_5COO \\ | \\ C_6H_5COO \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} \\ \\ CO_2 \\ CO_2 \end{matrix}$$

Auf Grund dieser Ueberlegungen wurde in den Zersetzungsprodukten in erster Linie nach Phenol, p-Oxybenzoesäure und Kohlendioxyd gefahndet, bis die unten beschriebenen Versuche zeigten, dass eine Zersetzung im oben angedeuteten Sinne kaum stattfinde. Die Untersuchungen ergaben im Gegenteil, dass die Benzopersäure in der Hauptsache nach der einfachen Gleichung

$$C_6H_5COOOH = C_6H_5COOH + {}^1/_2O_2$$

zerfällt, wie die Sauerstoffbestimmungen deutlich zeigen. Dieses zunächst unerwartete und etwas magere Resultat ist nicht ohne Interesse, denn es erklärt das anodische Verhalten der Benzoate, die auch immer nur Benzoesäure und Sauerstoff geben, wenn man das Potential nicht so weit steigert, dass der Kern der Benzoesäure angegriffen wird.

1. Darstellung der Benzopersäure.

Die Benzopersäure wurde nach der Vorschrift von *Baeyer* und *Villiger*[1]) dargestellt.

100 gr 10-proz. Wasserstoffsuperoxyd wurden mit 35 gr Benzoylchlorid unter portionenweiser Zugabe von 34 gr 50-proz. Kalilauge in einem Rundkolben geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid fast vollständig verschwunden war. Durch Kühlen des Kolbens im laufenden Wasser wurde das im festen Zustand ausfallende Benzoylperoxyd vor der Zersetzung durch die Temperaturerhöhung geschützt. Das so dargestellte Benzoylperoxyd wird dann in Aether gelöst und die aetherische Lösung mit Natriumalkoholat zersetzt. Dieses Natriumalkoholat soll eine dem Benzoylperoxyd aequimolekulare Menge Natrium enthalten. Es reagiert mit dem Peroxyd nach der Gleichung:

$$\begin{array}{lcll} C_6H_5{-}CO{-}O & & C_2H_5 & C_6H_5COOC_2H_5 \\ \quad\quad | & + & | & = \\ C_6H_5{-}CO{-}O & & ONa & C_6H_5COOONa \end{array}$$

Das ausfallende Natriumsalz der Benzopersäure wird, da es sehr leicht zersetzlich ist, sofort in Wasser gelöst und die Lösung zur Entfernung des Benzoesäure-aethylesters mit Aether gründlich ausgeschüttelt. Die wässerige, alkalische Lösung des Natriumsalzes wird dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich die freie Persäure ölig abscheidet. Sie wird mit gereinigtem Chloroform ausgezogen und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat das Lösungmittel im Vacuum abgedampft. Ganz rein ist die Persäure schwer zu bekommen, da die letzten Reste von Verunreinigungen kaum zu entfernen sind und die Persäure selbst nicht sehr haltbar ist.

2. Analyse der Benzopersäure.

Der Gehalt an aktivem Sauerstoff wurde jodometrisch bestimmt. Eine abgewogene Menge Persäure wurde in wässerigem Alkohol gelöst, die Lösung mit einigen Kristallen von Kaliumjodid versetzt und das abgeschiedene Jod mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung titriert. Die Zahlen der Thio-

[1]) B **33,** 858, 1569 [1900].

sulfatlösung sind auch hier mit dem Titre auf 0,1 n-Lösung korrigiert.

	Angewandte Substanz	verbrauchtes 0,1 n-$Na_2S_2O_3$	theoretischer $Na_2S_2O_3$ Verbr.	Gehalt
I	0,5148 gr	43,0 cm^3	74,6 cm^3	57,67 %
II	0,3281 „	32,6 „	47,6 „	68,82 „
III	0,2473 „	23,8 „	35,8 „	66,47 „
IV	0,4086 „	42,2 „	59,2 „	71,20 „

3. Zersetzung der Benzopersäure und Untersuchung der Zersetzungsprodukte.

Die Zersetzung der Benzopersäure wurde in einem Destillierkolben, der oben mit einem durch Draht befestigten Gummistopfen gut verschlossen war, durchgeführt. Etwa 1 gr Persäure wurde eingefüllt und mit kleiner, fächelnder Flamme vorsichtig erwärmt. Die Zersetzung erfolgte langsam unter Bildung eines Kristallnebels, der sich an den Wänden des Kolbens und im Ansatzrohr festsetzte. An einer Probe der herausgekratzten Kristalle wurde der Schmelzpunkt bestimmt. Er lag bei 121 °, also bestanden diese Kristalle aus reiner Benzoesäure. Am Boden des Kolbens war ein wenig einer schwach braun gefärbten zusammengebackenen Masse zurückgeblieben. Dieses Produkt wurde aus einer Reihe von Zersetzungsversuchen gesammelt und untersucht. Es wurde in Aether gelöst und nach Verdunsten des Aethers von der zurückgebliebenen, schwach gelb gefärbten, zum Teil harzigen und zum Teil kristallinen Masse der Schmelzpunkt bestimmt. Er lag in einigen Versuchen zwischen 115 und 119 °. Es konnte also durch einen andern Stoff verunreinigte Benzoesäure sein. Eine Probe wurde mit Hilfe von Ferrichlorid auf Phenol untersucht; doch zeigte sich keine Spur der charakteristischen Färbung.

Andere Zersetzungsarten, die versucht wurden, wie plötzliches Ueberhitzen im Glasgefäss oder in der Stahlbombe, führten zu keinem andern Resultat. Es wurde daher versucht, ob sich durch Zugabe eines Katalysators eine andere Richtung der Zersetzung erreichen liesse.

Als Katalysator wurde Palladiummoor gewählt, das nach *Heinrich Wieland*[1]) aus einer 0,5-proz. Palladiumchlorürlösung dargestellt war. Das Palladiummoor wurde in kleinen Mengen der Benzopersäure zugegeben und die Zersetzung im Glaskolben und in der Stahlbombe bei langsamem Erwärmen und plötzlichem Ueberhitzen vorgenommen, ohne dass dabei ein anderes Resultat als bisher herausgekommen wäre.

Um nun zu untersuchen, ob überhaupt etwas anderes als Benzoesäure entsteht bei der Zersetzung, wurden Kohlendioxydbestimmungen durchgeführt. Der Gummistopfen, der den Glaskolben verschloss, wurde durchbohrt und eine Glasröhre, die oben kapillar ausgezogen war und unten bis dicht über die eingeführte Benzopersäure führte, durchgesteckt. Diese Röhre erlaubte, nach erfolgter Explosion Luft durch den Apparat zu saugen und so das evt. entstandene Kohlendioxyd in den Kaliapparat zu führen.

Das bei der Zersetzung entstandene Gas wurde zunächst in einem Gasauffangrohr über mit Kohlensäure gesättigtem Wasser aufgefangen und dann mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe durch den Kaliapparat gesogen. Durch das Explosionsgefäss wurde dann eine Stunde lang Luft gesaugt und vor das Gefäss eine Waschflasche mit Kalilauge geschaltet, um das Kohlendioxyd der Laboratoriumluft zurückzuhalten.

Diese Bestimmungen ergaben folgende Zahlen:

	Angewandte Substanz	Gehalt	reine Persäure	theor. CO_2	gef. CO_2
I	1,3271 gr	68,82 %	0,9051 gr	0,2886 gr	0,0026 gr
II	1,4291 „	66,41 „	0,9489 „	0,3025 „	0,0028 „
III	1,3682 „	66,41 „	0,9088 „	0,2890 „	0,0012 „
IV	1,3629 „	71,26 „	0,9712 „	0,3098 „	0,0008 „

Diese Zahlen zeigen, dass jedenfalls nur eine kleine Menge der Persäure, höchstens 1 %, unter Kohlendioxydabspaltung reagiert hat nach

$$C_6H_5 \cdot COOOH = C_6H_5 \cdot OH + CO_2$$

Phenol konnte indes auch bei diesen Versuchen nie nach-

[1]) B. **45**, 489 [1912].

gewiesen werden. Der Rückstand bei diesen Kohlendioxydbestimmungen wurde einer genauen Untersuchung unterworfen.

Es wurde zunächst eine Destillation mit Wasserdampf in saurer Lösung durchgeführt, um Benzoesäure und event. entstandenes Diphenyl zu isolieren. Sie wurde so lange fortgesetzt, bis mit empfindlichem Lackmuspapier keine saure Reaktion im Destillat mehr konstatiert werden konnte. Das Destillat wurde alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, dann wieder angesäuert und nochmals mit Aether ausgezogen. Der Rest des Destillates wurde eingedampft, er enthielt nichts mehr.

Von den Extrakten wurde der Aether verdunstet und die Rückstände untersucht; sie ergaben folgende Resultate:

Das Extrakt aus der alkalischen Lösung enthielt nur sehr wenig Rückstand, der verseifbar war und durch die Verseifung als Benzoesäure-aethylester identifiziert wurde; dieser Ester war der Benzopersäure als Verunreinigung beigemischt.

Der Aetherauszug aus der sauren Lösung war kristallin. Er wurde 2 mal im Vacuum sublimiert und das Sublimationsprodukt, das aus feinen, weissen Nadeln bestand, auf seinen Schmelzpunkt geprüft. Derselbe lag bei 121°, somit war das Produkt wieder reine Benzoesäure.

Im Destillierkolben selbst fand sich an den Wänden ein wenig harzige Masse, die, auf Phenol geprüft, ein negatives Resultat ergab.

Da nun festgestellt war, dass hauptsächlich Sauerstoff abgespalten wird, wurden endlich Sauerstoffbestimmungen angesetzt. Zu diesem Zwecke wurde ein gewöhnlicher Rundkolben mit einem Gummistopfen gut verschlossen. Durch den Stopfen führten zwei Glasröhren, von denen die eine dicht über der eingefüllten Persäure mündete und mit einem *Kipp'schen* Apparat in Verbindung stand. Die zweite Glasröhre dagegen endete dicht unter dem Gummistopfen und führte zum Gasauffangrohr.

Bevor nun die Zersetzung eingeleitet wurde, wurde aus dem *Kipp'schen* Apparat solange Kohlendioxyd durch

das Zersetzungsgefäss geleitet, bis eine Probe des entstandenen Gases sich als luftfrei erwies. Um das Kohlendioxyd luftfrei zu erhalten, war der *Kipp'sche* Apparat nach der Vorschrift von *Treadwell*[1]) vorbereitet worden. Die Kohlendioxydzuleitung wurde dann mit einem Quetschhahn verschlossen und die Persäure mit kleiner Flamme zersetzt. Dann wurde mit Wasser alles Gas in das Gasauffangrohr gedrückt und mit der Pyrogallolpipette die Menge des Sauerstoffs bestimmt.

Die Resultate dieser Bestimmungen sind die folgenden:

Gehaltsbestimmung:

0,3373 gr Persäure verbrauchten 33,0 cm^3 0,1 n-$Na_2S_2O_3$, theoretisch würde sie 48,8 cm^3 0,1 n-$Na_2S_2O_3$ verbrauchen. Der Gehalt an Persäure ist somit ***67,51%***.

Sauerstoffbestimmung:

	Angewandte Substanz	Gehalt	reine Persäure	theor. O_2 cm^3	gef. O_2 cm^3	entw. O_2 in %
I	0,2041 gr	67,51 %	0,1377 gr	11,17	11,0	98,47 %
II	0,2166 „	67,51 „	0,1462 „	11,86	11,6	97,80 „

Durch diese Sauerstoffbestimmungen ist zur Genüge erwiesen, dass bei der Zersetzung von Benzopersäure eine halbe Molekel Sauerstoff abgespalten und Benzoesäure zurückgebildet wird im Sinne der Gleichung

$$C_6H_5COOOH = C_6H_5COOH + {}^1/_2O_2$$

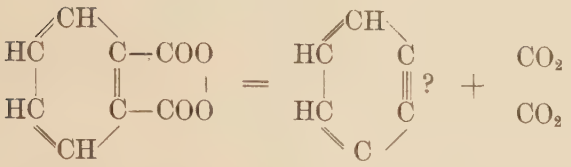
Der unerwartete Verlauf der Reaktion ist zweifellos der grossen Beständigkeit der Benzoesäure zuzuschreiben.

D. Phtalperoxyd.

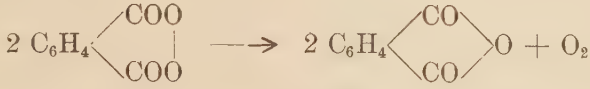
Mit derselben Methodik und Apparatur, wie sie bei der Benzopersäure angewandt wurde, habe ich dann noch das Phtalperoxyd untersucht. Man sollte zunächst erwarten, dass das Phtalperoxyd in analoger Weise wie das Succinperoxyd[1]) reagiere.

[1]) Treadwell, Anal. Chemie, 7. Aufl. Bd. II., S. 181.

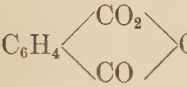
[2]) *Fichter und Fritsch*, Helv. **6**, 330 [1923].



Ein Vorversuch liess indessen die Vermutung aufkommen, dass auch hier nur Sauerstoff abgespalten werde und dass das Ausgangsmaterial, Phtalsäureanhydrid, zurückgewonnen werde nach



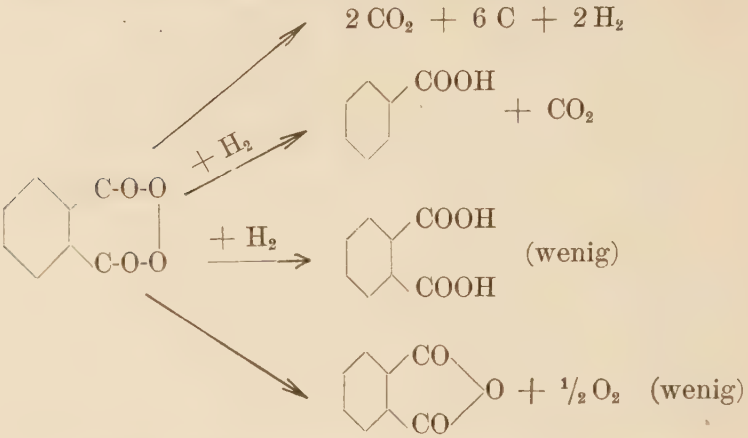
Die angegebene Formel des Peroxydes der Phtalsäure gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, dass das Phtalperoxyd nicht eine unsymmetrische Struktur, vielleicht



besitzt, wie so viele Phtalsäureanhydrid-abkömmlinge.

Die Sauerstoffbestimmungen im Explosionsgas zeigten aber, dass nur ein Teil des Peroxydes in der oben erwähnten Richtung sich zersetzt. Infolgedessen wurden nunmehr Kohlendioxydbestimmungen ausgeführt, die ergaben, dass mit der Vergrösserung des Peroxydgehaltes der Präparate die Kohlendioxydabspaltung zunimmt. Die Sauerstoffabspaltung und die geringe Menge von zurückgewonnenem Phtalsäureanhydrid bewiesen, dass nur noch wenig Peroxyd im Sinne der Sauerstoffabspaltung zerfällt. Im Zersetzungsrückstand wurden Benzoesäure und Kohlenstoff nachgewiesen, was zu dem Schlusse führte, dass bei der Explosion bei einem Teil des Peroxydes der Kern vollständig zertrümmert werde, so dass für die Zersetzung des Phtalper-

oxydes ungefähr folgendes Schema aufgestellt werden kann:



Die Untersuchungen wurden auf folgende Weise durchgeführt.

1. Darstellung des Phtalperoxydes.

Dargestellt wurde das Phtalperoxyd nach den Angaben von *Vanino* und *Pechmann*.[1]) Zuerst wurden gleiche Mol. Phtalsäureanhydrid und Phosphorpentachlorid zusammengebracht. Das Gemisch wurde 10 Stunden lang auf 170° erhitzt, und dann nach dem Abdestillieren des entstandenen Phosphoroxychlorids unter vermindertem Druck (16 mm) fraktioniert. Bei 142° ging das Phtaloylchlorid über; aus diesem Rohprodukt scheidet sich beim Stehen viel Phtalsäureanhydrid ab, das durch Filtration entfernt wird. Nach zweimaligem Fraktionieren zur Entfernung der letzten Anteile des beigemischten Phtalsäureanhydrids wurde das Phtaloylchlorid unter Eiskühlung in die Lösung einer aequimolekularen Menge Natriumperoxyd in 10% Natriumacetat gebracht. Nach einer Viertelstunde war das sehr schwer lösliche Phtalperoxyd ausgeschieden und konnte abgesaugt werden. Zur Reinigung wurde es gut mit Wasser und dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen. Nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator wurde das Phtalperoxyd als weisse, kristalline und stechend riechende Substanz erhalten.

[1]) B. **27**, 1511 [1894].

2. Analyse des Phtalperoxydes.

Die Analyse des Phtalperoxydes wurde jodometrisch nach der Methode von *Vanino* und *Herzen*[1]) durchgeführt. Das Peroxyd wurde in wässerigem Alkohol gelöst und dann einige Kristalle Kaliumjodid zugegeben. Das ausgeschiedene Jod wurde mit 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung titriert. (Die römischen Ziffern entsprechen der Numerierung der nachfolgenden Versuche.)

	Angewandte Substanz	gef. 0,1-$Na_2S_2O_3$	theor. 0,1-$Na_2S_2O_3$	Gehalt
I	0,3522 gr	14,2 cm³	42,95 cm³	33,06 %
II	0,2940 „	15,1 „	35,85 „	41,92 „
III	0,0819 „	7,7 „	9,32 „	82,60 „
IV	0,0835 „	7,92 „	10,18 „	77,79 „
V	0,1258 „	9,6 „	12,18 „	79,36 „

Da das Peroxyd leicht zersetzlich ist und die Verunreinigungen nicht ganz entfernt werden können, gelang es mir leider nie, noch höher prozentige Präparate darzustellen.

3. Die Sauerstoffbestimmungen (Versuch I und II).

Das Peroxyd wurde in der bei der Benzopersäure beschriebenen Apparatur für Sauerstoffbestimmungen im Kohlendioxydstrom zersetzt. Das aufgefangene Gas wurde analysiert und ergab für Sauerstoff folgende Resultate:

	Angewandte Substanz	Gehalt	reines Peroxyd	theor. O_2	gef. O_2	%O_2
I	0,4773 gr	33,96 %	0,1621 gr	11,0 cm³	7,2 cm³	66,36 %
II	0,4703 „	41,92 „	0,1971 „	13,45 „	8,6 „	63,94 „

Der Rückstand im Zersetzungsgefäss wurde mit Chloroform aufgenommen, um event. entstandene Phtalsäure vom Phtalsäureanhydrid zu trennen. Es blieb tatsächlich ein kleiner Teil ungelöst. Er wurde in einer Schmelzpunktskapillare erhitzt. Bei 184° trat Zersetzung ein. Das Produkt, das dabei sublimierte, war Phtalsäureanhydrid, somit war Phtalsäure nachgewiesen, denn ihr Verhalten beim Schmelzen wird folgendermassen beschrieben: Schmilzt bei

[1]) Arch. der Pharm. **253** 426; C. **1916.** I, 335.

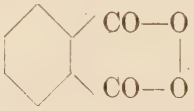
184 °, dabei in Wasser und Anhydrid zerfallen (F. Lossen A. *144*, 76 (1867) [1]). Vom löslichen Teil wurde das Chloroform verdunstet und zurück blieben lange Nadeln, die sich als Phtalsäureanhydrid erwiesen, vermischt mit etwas Harz.

4. Die Kohlendioxydbestimmung (Versuch III und IV).

Durch bessere Reinigung des Rohproduktes bei der Darstellung war es gelungen, ein höher prozentiges Präparat darzustellen. Mit diesem konnte die Zersetzung nicht mehr in Glasgefässen vorgenommen werden, da die Explosion viel zu heftig war und der Glaskolben zertrümmert würde. Deshalb wurden die Explosionen in der Stahlbombe vorgenommen. Folgende Werte für die Kohlendioxydbestimmungen wurden gefunden:

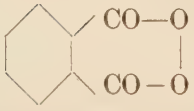
	Angewandte Substanz	Gehalt %	reines Peroxyd	theor. CO_2	gef. CO_2	% CO_2
III	0,3636 gr	82,60	0,3003 gr	0,1611 gr	0,1138	70,64 %
IV	0,5266 „	77,79	0,4096 „	0,2198 „	0,1541	70,11 „

Diese unerwartet hohen Zahlen für Kohlendioxyd zeigen deutlich, dass bei hochprozentigem Peroxyd die Reaktion in anderem Sinne geht, als bei der nicht so heftigen Zersetzung mit niedrig prozentigen Präparaten und zwar sind, wie die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, zwei Möglichkeiten gegeben:



$$+ \tfrac{1}{2} H_2 = C_6 H_5 COOH + CO_2$$

und



$$= 6\,C + 2\,CO_2 + 2\,H_2$$

Die Untersuchung richtete sich also zunächst darauf, diese vermuteten Endprodukte nachzuweisen und zu bestimmen. Dabei wurde folgendermassen vorgegangen.

Der Explosionsrückstand wurde mit Chloroform aufgenommen und filtriert.

[1]) Beilstein Hdbd. III. Aufl. II Bd. 1792.

A. Unlöslicher Teil: Eine braunschwarze Masse, aus der zunächst mit Aether die Phtalsäure herausgelöst und durch Zersetzungs- und Sublimationspunkt identifiziert wurde. Der in Aether unlösliche Teil wurde mit Wasser und dann mit verdünnter und zuletzt mit konzentrierter Salzsäure behandelt, um die Metalloxyde, die vom herauskratzen des Rückstandes aus der Stahlbombe vorhanden waren, zu lösen. Der übrigbleibende, schwarze Rückstand wurde durch einen Alundumtiegel filtriert. Dann wurde bei 150° getrocknet, gewogen und endlich geglüht. Bei letzterer Operation verschwand der schwarze Rückstand vollständig aus dem Alundumtiegel und es wurde eine Gewichtsabnahme von 0,0527 gr konstatiert. Damit war der Kohlenstoff nachgewiesen.

B. In Chloroform löslicher Teil: Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb eine mit Harz etwas verschmierte, kristalline Masse zurück. Sie wurde zweimal aus Aether umkristallisiert und dann im Vacuum fraktioniert sublimiert. Von der ersten Fraktion bis 125° wurde der Schmelzpunkt bestimmt. Er ergab sich zu 121°, somit war Benzoesäure identifiziert. Die zweite Fraktion bis 160° war nur sehr gering und wurde durch den Schmelzpunkt als Phtalsäureanhydrid erkannt (128°). (Die Zahlen 125° und 160° der Sublimation verstehen sich als Temperaturen des Schwefelsäurebades.)

Nachdem auf diese Weise die oben vermutete Bildung der Benzoesäure unter teilweiser Zertrümmerung des Kerns bestätigt war, handelt es sich noch darum, den Wasserstoff und eventuell gebildete, ungesättigte Kohlenwasserstoffe nachzuweisen. Dies wurde in

Versuch V

durchgeführt. Da es von Wichtigkeit war, womöglich das gesamte Explosionsgas zur Untersuchung zu bringen, ein Glasgefäss dem Drucke aber nicht genug Widerstand entgegensetzte, während die Stahlbombe nicht genügend dicht hielt, wurde folgendes Explosionsgefäss verwendet:

Ein Eisenrohr von 10 mm Durchmesser und 100 mm Länge ca., das auf einer Seite mit einem Deckel zuge-

schraubt war und auf der andern Seite zwei seitliche Ansätze besass, wurde mit Peroxyd beschickt und oben mit einem Gummistopfen gut verschlossen. Der eine seitliche Ansatz führte zum Gasauffangrohr, der zweite, der während der Explosion mit Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen war, dient dazu, nach der Explosion alles Gas mittelst Wasser in das Gasauffangrohr zu drücken. Die Explosion wird herbeigeführt durch Ueberhitzen des Eisenrohres mit dem Bunsenbrenner.

Die Gasanalyse, die durchgeführt wurde, ergab folgende Zahlen:

Volumen der bei der Explosion entstandenen Gase		51,6 cm³		
Nach Absorption mit KOH		40,4 „	CO_2 =	11,2 cm³
„ „ „	Pyrogallol	33,0 „	O_2 =	7,4 „
„ „ „	Bromwasser	33,0 „	C_2H_4 =	0,0 „
„ „ „	$Cu_2\ Cl_2$	33,0 „	CO =	0,0 „
„ „ „	Palladium	27,6 „	H_2 =	5,4 „

Der Gasrest wurde mit reinem Sauerstoff gemischt und in die Explosionspipette gebracht. Eine Explosion fand nicht statt, also waren keine gesättigten Kohlenwasserstoffe vorhanden.

Dem Gasrest von 27,6 cm³ Stickstoff entsprächen 6,9 cm³ Sauerstoff. Es wurden aber 7,4 cm³ gefunden. Dieser Ueberschuss stammt aus der Zersetzung eines Teiles Peroxyd nach

$$C_6H_4\begin{cases}CO-O\\ \quad\ |\\ CO-O\end{cases} = C_6H_5\begin{cases}CO\\ \\ CO\end{cases}O + {}^1/_2\,O_2$$

Somit war auch der Wasserstoff[1]) nachgewiesen und die nachfolgende Bestimmung ist die Bestätigung, das ein Teil des Peroxydes sich bis zur Zertrümmerung des Kernes zersetzt.

Bei der Kleinheit der Apparatur und der Heftigkeit der Explosion konnte nicht viel Peroxyd angewandt werden. Es wurden nur ca. 0,5 gr. eingefüllt.

[1]) Bei späteren Wiederholungen der Versuche wurde kein Wasserstoff mehr gefunden.

A. Kohlenstoffbestimmung:

Alundumtiegel vor dem Glühen	10,3125 gr
„ nach „ „	10,3033 „
Kohlenstoff	0,0092 gr

B. Gasanalyse:

Gasvolumen	50,6 cm^3	
Nach Absorption mit KOH	44,0 „	CO_2 = 6,6 cm^3
„ „ „ Pyrogallol	35,8 „	O_2 = 8,2 „
„ „ „ Pd.	29,4 „	H_2 = 6,4 „

6,6 cm^3 CO_2 = 0,013 gr CO_2 (aufgerundet aus 0,01295)
6,4 „ H_2 = 0,0006 „ H_2

Setzt man in der Zersetzungsgleichung die Wasserstoffgewichtsmenge = 1, so berechnet sich das Gewichtsverhältnis

$$H : C : CO_2 = 1 : 18 : 22$$

Die Analyse ergibt

$$H = 0{,}0006 \text{ gr}$$
$$C = 0{,}0092 \text{ „}$$
$$CO_2 = 0{,}013 \text{ „}$$

Somit das Gewichtsverhältnis

$$H : C : CO_2 = 1 : 15{,}33 : 21{,}66.$$

Wenn hier die Kohlenstoffmenge zu klein ausgefallen ist, so rührt das daher, dass wohl das Gasvolumen vollständig zur Analyse gebracht werden konnte, während der Rückstand im Explosionsgefäss nicht restlos und völlig quantitativ herauszuholen war.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die Explosion von Diaethylperoxyd ergibt Wasserstoff und Methan und zwar im gleichen Verhältnis, wie sie *Erich Müller* bei der elektrolytischen Oxydation von Aethylalkohol in alkalischer Lösung an der Anode in der letzten Periode der Untersuchung gefunden hat.

2. Es wird ein Apparat beschrieben, um Diaethylperoxyd ohne Gefahr so zu zersetzen, dass die Gase vollständig aufgefangen werden können.

3. Aethylhydroperoxyd ergibt bei der Explosion Wasserstoff und Methan in einem Verhältnis zueinander, wie es in den Versuchen von *Erich Müller* dem Anodengas der ersten Periode entspricht.

4. Durch die Resultate 1 und 3 finden die Vorgänge bei der elektrolytischen Oxydation von Aethylalkohol in alkalischer Lösung durch intermediäre Bildung von Superoxyden eine angemessene Erklärung.

5. Es war nicht möglich, ein Peroxyd des Propylalkohols darzustellen.

6. Die Benzopersäure gibt bei der Zersetzung eine Sauerstoffabspaltung und Rückbildung von Benzoesäure nach

$$C_6H_5COOOH = C_6H_5COOH + {}^1/_2O_2$$

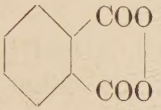
wodurch das anodische Verhalten der Benzoate in wässeriger Lösung bei nicht zu hohem Potential erklärt werden kann.

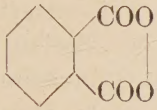
7. Der Nachweis von Phenol oder p-Oxybenzoesäure bei der Zersetzung von Benzopersäure gelang nicht.

8. Die Zersetzung des Phtalperoxydes geht in verschiedenen Richtungen, je nach Reinheit des Präparates und Heftigkeit der Explosion.

9. Bei niedrigem Gehalt des Präparates an reinem Peroxyd verlauft die Zersetzung zum grössten Teil nach:

10. Bei Steigerung des Gehaltes an reiner Persäure wird diese Zersetzung zurückgedrängt zu Gunsten der Zersetzung in zwei Richtungen

a)  $= 6\,C + 2\,CO_2 + 2\,H_2$

b) 2  $+ H_2 = 2\,C_6H_5COOH + CO_2$

11. Die Darstellung eines „Phenylen“ aus Phtalperoxyd, analog dem Aethylen aus Succinperoxyd gelingt nicht.

Vita.

Am 27. Januar 1900 wurde ich, Alfred Labhardt, als Sohn des Emil Labhardt, Dr. phil., Chemiker, und seiner Gattin Emma geb. Thommen in Schweizerhalle geboren. Ich besuchte die Primarklassen der Freien evangelischen Volksschule, das untere und obere Gymnasium und bestand an dieser Anstalt im Frühjahr 1918 das Maturitätsexamen.

Seit April 1918 bin ich an der hiesigen Universität immatrikuliert. Ich arbeitete zuerst in der Anstalt für anorganische Chemie bei Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und vom Januar 1921 an in der Anstalt für organische Chemie bei Herrn Prof. H. Rupe. Im Dezember 1920 bestand ich das anorganische und physikalisch-chemische und im Frühjahr 1922 das organische Vorexamen.

Mit der Ausführung dieser Arbeit, die auf Veranlassung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter entstand, war ich vom Mai 1922 bis zum Dezember 1924 beschäftigt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: Bächtold, A. L. Bernoulli, Fichter, Hagenbach, Kreis, Nef, Reinhard, Ruggli, Rupe, Schmidt, Veillon, Zickendraht und Zinkernagel.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken, insbesondere meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter für seine mannigfachen Anregungen und sein mir erwiesenes Wohlwohlen.